

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

- (11) Japanese Unexamined Patent Application Publication No.
53-63211
- (43) Publication Date: June 6, 1978
- (21) Application No. 52-128850
- (22) Application Date: October 28, 1977
- (72) Inventors: Daniel Andrew Nepela, et al.
- (71) Applicant: International Business Machines Corporation
- (74) Agent: Patent Attorney, Koichi TONGU

SPECIFICATION

1. Title of the Invention: ALLOY FOR CORROSION-RESISTANT
FERROMAGNETIC THIN FILM

2. Claims

1. An alloy for a corrosion-resistant ferromagnetic thin film comprising 20% to 65% of Pd, and the balance composed of Fe.

2. An alloy for a corrosion-resistant ferromagnetic thin film comprising x% of Pd, y% of Fe, and Ni as the balance (wherein x and y satisfy the relations $20 \leq x \leq 4.5y-92.5$ and $0 < 100-x-y \leq 20$).

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a ferromagnetic

composition, particular to a magnetic thin film containing palladium.

A magnetic thin film of permalloy containing about 80% of nickel and 20% of iron is intended to be widely used for a storage device of a computer, and a bubble domain apparatus. In some of these applications, it is known that a permalloy thin film requires protection from atmospheric corrosion.

In order to change the properties of permalloy, the addition of a third metal to permalloy has been studied in various fields. British Patent No. 1125690 discloses that a thin film having zero magnetostriction can be obtained by using permalloy to which 1 to 12 atomic % of palladium is added. This alloy has lower corrosion resistance than that of permalloy.

In Journal of Applied Physics, supplement to Vol. 33 (1962), pp. 1051-1057, the study of Bradley shows the properties of nickel-iron-cobalt thin films. The nickel-iron-cobalt thin films exhibit high domain wall motions, coercive force and anisotropic magnetic fields, as compared with simple binary permalloy thin films.

In Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 3 (1976), pp. 1158-1163, the study of Rice Suits and Lewis titled "Magnetic, Corrosion and Surface Properties of Ni-Fe-Cr Thin Films" shows the corrosion, surface and magnetic properties

of permalloy thin films containing chromium.

Although chromium decreases corrosion of a permalloy-type alloy, it also rapidly decreases magnetization and magnetoresistance.

In "Magnetism and Metallurgy", written by Kouvel, Academic Press, 1969, Vol. 2, pp. 569-573, the magnetic and crystallographic properties of Fe-Pd and Fe-Pt alloys are described. In this report, similarities between the Curie temperatures and saturation magnetizations of the two alloys are described in detail. However, the report neither suggests nor teaches a specified alloy composition which can be commercially used in place of permalloy. Furthermore, the report does not describe the corrosion properties of these alloys.

In "Ferromagnetism" written by Bozorth, VanNostrand Corporation, No. 4, pp. 411-412, the magnetic properties of Fe-Pd alloys are described.

A main object of the present invention is to provide an improved alloy.

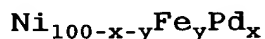
Another object of the present invention is to provide a ferromagnetic alloy having improved corrosion resistance.

Still another object of the present invention is to provide a corrosion-resistant alloy having magnetic properties suitable for use in a bubble domain apparatus.

A further object of the present invention is to provide

a corrosion-resistant alloy having magnetic properties suitable for use in a thin film magnetoresistive head for sensing a magnetic disk or a credit card, a thin film inductive head, and other applications.

These objects can be achieved by the following composition:



wherein x is 20 to 65 atomic %, the lower limit of y is a value (25 to 35%) along line AB in Fig. 1, the upper limit of y is 80 atomic %, and x+y is 80 atomic % or more.

The composition preferably contains 35% of Pd, 60% of Fe, and 5% of Ni. Preferably, the composition may contain 40% of Pd, 60% of Fe. An alloy having the composition has higher corrosion resistance and magnetization $4\pi M$ than those of permalloy.

Other objects of the present invention will be made clear from the detailed description of examples below.

When 20 to 65 atomic % of palladium is added to a nickel-iron permalloy-type alloy, the corrosion resistance of the alloy is significantly increased. At the same time, the magnetic properties of the alloy, for example, magnetization $4\pi M$ and magnetoresistance, are relatively slowly changed by adding palladium. The contents of palladium and iron may be the above-described values, and thus nickel may be removed from the alloy. As a result, a

binary alloy of FePd can be obtained, not a ternary alloy of NiFePd. It has not been known that such a binary alloy exhibits corrosion resistance, and it has not been thought that a binary alloy is useful for a thin film inductive head, a magnetic bubble apparatus, a thin film magnetoresistive head for sensing a magnetic disk or credit card, and other magnetoresistive applications, prior to the present invention.

As shown in a ternary diagram of Fig. 1, compositions in the scope of the present invention fall in the trapezoidal region surrounded by thick lines. The compositions are defined by the formula $\text{Ni}_{100-x-y}\text{Fe}_y\text{Pd}_x$ wherein x is 20 to 65 atomic %, the lower limit of y is a value (25 to 35%) along line AB in Fig. 1, the upper limit of y is 80 atomic %, and x+y is 80 atomic % or more. A preferred composition of a binary alloy comprises 65% to 55% of Fe, and 35% to 45% of Pd. A preferred composition of a ternary alloy comprises 50% to 70% of Fe, and 0.1 to 10% of Ni.

A nickel-iron-palladium thin film is formed by simultaneous evaporation from two evaporation sources. One of the evaporation sources is a beryllium oxide crucible containing a nickel-iron ingot and being resistance-heated. The other evaporation source is an electron beam gun evaporation source containing a palladium ingot. During

evaporation of the alloy, the degree of vacuum is typically in the range of 10^{-6} to 10^{-7} torr. The deposition rate is about 180 Å/min, and the substrate temperature is about 200°C. The thin film can be deposited on a fused quartz or floating glass substrate by evaporation. The thickness of the thin film may be changed from 300 Å to 20000 Å. The thickness varies with applications. All of the data values shown in Figs. 2 and 3 were obtained for thin films formed by evaporation. Some of the properties of thin films, such as coercive force and the like, are sensitive to the formation conditions. A test showed that the substrate temperature is an important parameter for the evaporation process. It is generally known that the necessary substrate temperature is 60°C to 450°C, and preferably 200°C. A thin film having satisfactory properties and falling in the composition range limited in the present invention can also be formed by sputtering.

Fig. 2 shows the corrosion data inside and outside the composition range limited in the present invention. The corrosion values of permalloy (80% Ni and 20% Fe) were 1.14, 1.15, 2.13 and 2.33 Å/hr, and the average was 1.69 Å/hr. Fig. 2 indicates that an alloy must contain at least 20% of palladium for decreasing corrosion to a value lower than the values obtained with permalloy. A plurality of values means a plurality of tests of the composition.

The corrosion test is an atmospheric test in which an alloy thin film is exposed to an atmosphere known to accelerate decay of a transition metal. The test conditions used are as follows:

relative humidity of 70%

temperature of 25.0°C

510 ppb of NO₂

310 ppb of SO₂

15 ppb of H₂S

3 ppb of Cl₂

170 ppb of O₂

pure air as the balance

A change in resistance of the thin film with time was used as a means for measuring a corrosion rate. The rate is represented by the thickness (by the unit of angstrom (Å)) removed per hour of exposure time.

Fig. 3 shows the data of magnetization $4\pi M$ inside and outside the composition range limited in the present invention. The $4\pi M$ values of permalloy were 10.5 and 8.8 KG, and the average was 9.6 KG. Fig. 3 indicates that an alloy must contain at least 25% to 35% of iron for obtaining a $4\pi M$ value higher than or equal to the values obtained by permalloy.

Magnetoresistance $\Delta\rho/\rho$ was measured for a series of ternary NiPdFe alloys and binary PdFe alloys in the range

surrounded by the thick lines in Fig. 1. Some of the alloys show a $\Delta\rho/\rho$ value of 0.5% to 0.9% which is suitable for detecting a change of magnetization in some applications.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a ternary diagram showing the composition range of palladium-iron-nickel alloys which is an object of the present invention, Fig. 2 is a ternary diagram showing corrosion data of some compositions, and Fig. 3 is a ternary diagram showing data of magnetization $4\pi M$ of some compositions.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—63211

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ⑦公開 昭和53年(1978)6月6日
C 22 C 38/00 10 J 174 6339—42 発明の数 2
C 22 C 5/00 10 K 4 7047—42 審査請求 有
H 01 F 1/14 62 B 74 7303—57 (全 5 頁)

④耐食強磁性薄膜用合金

①特 願 昭52—128850
②出 願 昭52(1977)10月28日
優先権主張 ③1976年11月18日③アメリカ国
(U.S.)④736601
⑦発 明 者 ダニエル・アンドリユー・ネベ
ラ
アメリカ合衆国カリフォルニア
州サラトガ・バインヤード・レ
イン19645番地
同 ドナルド・ウインストン・ライ
ス

アメリカ合衆国カリフォルニア
州サン・ホセ・克蘭ブルーク
・コート6476番地
⑦発 明 者 ジェームス・カー・スーツ
アメリカ合衆国カリフォルニア
州サラトガ・ベツシング・ロー
ド18545番地
⑦出 願 人 インターナショナル・ビジネス
・マシーンズ・コーポレーショ
ン
アメリカ合衆国10504ニューヨ
ーク州アーモンク(番地なし)
⑦復代理人 弁理士 頓宮孝一

明 細 書

1. 発明の名称 耐食強磁性薄膜用合金

2. 特許請求の範囲

(1) Pd 20～65%、残部Feより成る、耐食強磁性薄膜用合金。

(2) Pd x%、Fe y%残部Ni(但し、x、yは $20 \leq x \leq 45$ 、 $y - 92.5$ 及び $0 < 100 - x - y \leq 20$ の関係を満足する数値)より成る、耐食強磁性薄膜用合金。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、強磁性組成物に、特に、パラジウムを含む強磁性薄膜に関する。

約80%のニッケルと20%の鉄とから成るパーマロイの強磁性薄膜は、計算機の記憶装置として、及びバブル・ドメイン装置において、広範に用いられようとしている。これらの応用領域のあるものにおいて、パーマロイ薄膜は、大気による腐食に対して保護を必要とすることが知られている。

パーマロイの性質を変化させるために、それに

第3の金属を付加することは広く研究されてきた。英国特許第1125690号によれば、パーマロイに1から12原子%のバジウムを付加することにより、磁歪がゼロの薄膜が得られる。この合金は、パーマロイよりも耐食性が低い。

Journal of Applied Physics, supplement to Vol. 33(1962) p.p. 1051-1057のBradleyの研究は、ニッケル-鉄-コバルト薄膜の性質について述べている。単なる2元パーマロイの薄膜に比べて、ニッケル-鉄-コバルト薄膜は、より高い磁壁移動(wall motion)、保磁力及び異方性磁界を示す。

Journal of Applied Physics, Vol. 47, 第3(1976)p.p. 1158-1163の"Magnetic, Corrosion and Surface Properties of Ni-Fe-Cr Thin Films"と題する、Rice, Suits及びLewisの研究は、クロームを含むパーマロイ薄膜の、腐食、表面及び磁気的性質を記述している。

クロームはパーマロイ型合金の腐食を減少させたが、同時に、磁化や磁気抵抗も急速に減少させた。

Kouvel 著、Academic Press 1969 年刊、"Magnetism and Metallurgy", Vol. 2, p.p. 569-573 には、Fe-Pd 及び Fe-Pt 合金の磁氣的及び結晶学的性質が述べられている。これら2つの合金のキュリー点及び飽和磁化の類似性が詳細に説明されている。この記事は、しかし、パーマロイに置き換つて、商業的に使用できる、ある特定の合金組成物を示唆しても教えていない。更に、この記事は、それらの合金の腐食特性を説明していない。

Bozorth 著、VanNostrand 社刊、"Ferromagnetism" 第4刷、p.p. 411-412 にも、Fe-Pd 合金の磁氣的性質が説明されている。

本発明の主な目的は、改良された合金を与えることである。

本発明の他の目的は、改良された耐食性を持つ強磁性合金を与えることである。

本発明の他の目的は、種々の実施例を述べる以下の詳細な説明から明らかであろう。

20 から 65 原子%のバラジウムを、ニッケル-鉄パーマロイ型の合金に付加することは、それらの合金の耐食性を大きく増加させる。同時に、それらの合金の磁氣的性質、例えば磁化 $4\pi M$ や磁気抵抗は、バラジウムの付加とともに比較的ゆるやかに変化する。バラジウム及び鉄の濃度は上記のようなものでよいので、合金のニッケル部分は除くことができ、その結果、NiFePd の3元合金ではなく、FePd の2元合金を得ることができる。本発明に先立つて、これらの2元合金は、耐食性を示すことを知られもせず、また薄膜誘導ヘッド、磁気バブル装置、あるいは磁気ディスクやクレジット・カードの感知のための薄膜磁気抵抗ヘッド及び他の磁気抵抗の応用において有用であるとは考えられもしなかつたのである。

第1図の3成分図 (ternary diagram) に示されるように、本発明の範囲内に属する組成は、太い線により囲まれる台形領域内にある。そ

本発明の他の目的は、バブル・ドメイン装置で使用するのに適した磁氣的性質を持つ、耐食性合金を与えることである。

本発明の他の目的は、磁気ディスク、クレジット・カードの感知のための薄膜磁気抵抗ヘッド、薄膜の誘導型ヘッド及び他の応用において使用するのに適した磁氣的性質を持つ、耐食性合金を与えることである。

これらの目的は、次の組成物により、達成される。



但し、 x は 20 から 65 原子%、 y は下限が第1図の線 A-B に沿つた値 (25 から 35 %) で、上限が 80 原子%、 $x+y$ は 80 原子%以上である。

良好な実施例は、35% の Pd、60% の Fe 及び 5% の Ni を含む。他の良好な実施例は、40% の Pd 及び 60% の Fe を含む。これらの組成の合金は、パーマロイよりも、耐食性があり、より高い磁化 $4\pi M$ を持つ。

の組成は、式 $\text{Ni}_{100-x-y}\text{Fe}_y\text{Pd}_x$ で定義される。但し、 x は 20 から 65 原子%、 y はその下限が第1図の線 A-B に沿つた値 (25 から 35 %) で、上限が 80 原子%、 $x+y$ は 80 原子%以上である。2元合金の好ましい組成範囲は、Fe が 65 から 55%、Pd が 35 から 45% である。3元合金の好ましい組成は、Fe が 50 から 70%、Ni が 0.1 から 10% である。

ニッケル-鉄-バラジウム薄膜は、2つの蒸着源システムから同時に蒸着を行なうことにより作成される。1つの蒸着源は、ニッケル-鉄のインゴットを含む、抵抗加熱された酸化ベリリウムのつづねである。第2の蒸着源は、バラジウムのインゴットを含む電子ビーム銃 (electron beam gun) 蒸着源である。合金の蒸着中、真空度は、典型的には、 10^{-7} から 10^{-8} トーアの範囲内にある。蒸着速度は約 $180 \text{ \AA}/\text{分}$ 、基板温度は約 200°C である。薄膜は、熔融水晶又は浮遊ガラス基板の上に蒸着することができる。薄膜の厚さは、500 から 20000 \AA まで変化する。

てもよい。その厚さは、用途により変る。第2図及び第3図に示されたデータは全部、蒸着により形成された薄膜について取られた。保磁力のような、いくつかの薄膜の性質は、その作成条件に敏感である。試験により、基板温度は蒸着工程における重要なパラメータであることが示された。一般に、必要な基板温度は、60℃以上、45.0℃以下で、好ましい温度は20.0℃であることがわかつている。本発明により限定される組成範囲の、満足な性質を持つ薄膜は、スパッタリングにより作成することもできる。

本発明により限定された組成範囲の内外における腐食データが第2図に示されている。 $\text{\AA}/\text{時間}$ を単位として、パーマロイ(80%Ni、20%Fe)の腐食は、1.14、1.15、2.13及び2.33で、平均値は1.69であつた。第2図に示されているように、パーマロイで得られた値以下に腐食を減少させるために、合金中に少なくとも20%のプラジウムを含んでいる必要があつた。複数の数値は、その組成において複数の試験の行な

われたことを示す。

腐食試験は、合金の薄膜を、遷移金属の腐食(decay)を加速することが知られている雰囲気試験(atmospheric test)にさらすことから成る。用いられた試験条件は次の通りである。

70%の相対湿度
25.0℃の温度
510ppbの NO_2
310ppbの SO_2
15ppbの H_2S
3ppbの C_2H_2
170ppbの O_3
残部 純粋な空気

薄膜のそのままで抵抗の時間的変化が、腐食速度の測定手段として用いられた。この速度は、露出時間の1時間当りに失われた薄膜の厚さで(オングストローム(\AA)単位で)表わされた。

本発明により限定される組成範囲の内外における磁化4×Mのデータが第3図に示されている。

パーマロイのKGを単位とした4×Mは10.5及び8.8で、その平均値は9.6であつた。第3図に示されるように、パーマロイで得られる以上の又は等しい値の4×Mを得るために、合金中に少なくとも25から35%の鉄を含む必要がある。

磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ は、第1図の太い線で囲まれた範囲における一連の3元NiPdFeを合金及び2元PdFe合金について測定された。合金のあるものは、0.5から0.9%の $\Delta\rho/\rho$ 値を示し、これはある応用において磁化の変化を感知するのに適当な値である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の目的とするプラジウム-鉄-ニッケル合金の組成範囲を示す3成分図、第2図はいくつかの組成に関する腐食データを示す3成分図、第3図はいくつかの組成に関する磁化4×Mのデータを示す3成分図である。

